

Упорядоченность и релаксационные свойства макромолекул в сегнетоэлектрических полимерных пленках

© Р.А. Герасимов, А.В. Максимов, Т.О. Петрова, О.Г. Максимова

Череповецкий государственный университет,
Череповец, Россия

E-mail: roman-gerasimoff@yandex.ru

Исследованы ориентационный порядок и динамические свойства макромолекул в двумерных и трехмерных системах полимерных цепей, ориентационно упорядоченных на уровне упругодеформируемых кинетических единиц (гауссовых субцепей) с анизотропными локальными внутри- и межцепными взаимодействиями дипольного типа. Рассчитаны значения параметра порядка в зависимости от толщины пленки при соответствующем типе граничных условий, налагаемых на концы пленки, проведено сопоставление с феноменологической теорией и экспериментальными данными по изучению распределения поляризации в сегнетоэлектрических пленках на основе винилиденфторида.

Получены уравнения движения для поперечных и продольных средних проекций кинетических единиц и спектры времен релаксации для крупномасштабных движений цепей в состоянии с планарным порядком. Наличие дальнего порядка в трехмерных слоях приводит к анизотропии среднеквадратичных размеров и соответственно, релаксационных свойств цепей для их ориентационных движений (относительно направления упорядоченности).

Работа выполнена по тематическому НИР ЧГУ на 2011 г. (гос. рег. № 01201151196) в рамках ЦП „Развитие научного потенциала высшей школы на 2009–2011 гг.“.

Для описания и объяснения пространственного распределения остаточной поляризации в настоящей работе использована модифицированная решеточная модель трехмерной полимерной системы, построенной из гибких кинетических единиц с внутри- и межцепными ориентационно-деформационными взаимодействиями [1].

В случае трехмерного протяженного слоя конечной толщины, состоящего из N_1 кинетических единиц цепей длиной l , выражение для параметра ориентационного порядка $\mu_n \equiv \langle u_n \rangle / l (0 \leq n \leq N_1)$ с помощью метода нормальных координат [1] приводится к виду

$$\mu_n = \left(1 - \frac{T}{T_c} \times \frac{\frac{1}{\pi^2} \sum_{s=0}^{N_1} \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{A_{n,s}^2}{(1-\cos x) + (1-\cos y) + \beta(1-\cos q_s)} dx dy}{\frac{1}{\pi^3} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{1}{(1-\cos x) + (1-\cos y) + \beta(1-\cos z)} dx dy dz} \right)^{1/2}, \quad T \leq T_c. \quad (1)$$

Величина μ_n зависит от положения (номера n) единицы в цепи и типа граничных условий для концов цепей слоя (коэффициентов $A_{n,s}$). В рамках данной задачи были выбраны граничные условия типа „свободные концы“, для которых коэффициенты разложения исходных координат кинетических единиц u_n , расположенных в узле n решетки, по нормальным координатам равны $A_{n,s} = \sqrt{\frac{2}{N_1}} \cos \left[\frac{\pi(2n-1)s}{2N_1} \right]$, а компонента волнового вектора $q_s = \frac{\pi s}{N_1} (s = 0, 1, 2, \dots, N_1)$. В выражении (1) β — параметр анизотропии локальных внутри-

и межцепных ориентационно-деформационных взаимодействий гибких сегментов цепей, T_c — температура перехода системы в упорядоченное состояние [1].

На рис. 1 показаны рассчитанные зависимости параметра ориентационного порядка μ_n от толщины пленки для трехмерной модели протяженного слоя с конечной длиной цепей ($N_1 = 2.8 \cdot 10^3$) при свободных концах цепей и экспериментальные данные по изучению пространственного распределения поляризации методом пьезо-

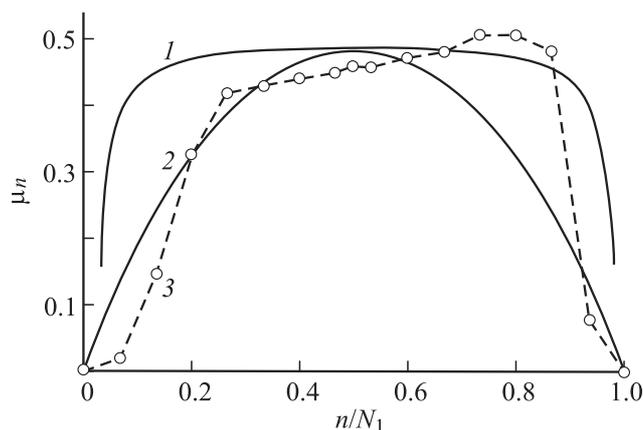


Рис. 1. Зависимости параметра ориентационного порядка μ_n от толщины пленки. 1 — расчеты для трехмерной модифицированной решеточной модели протяженного слоя с конечной длиной цепей ($N_1 = 2.8 \cdot 10^3$, $\beta = 147.7$) и граничными условиями типа „свободных концов“, 2 — расчеты, проведенные в рамках феноменологической теории поляризации [3], 3 — результаты, полученные при экспериментальном изучении пространственного распределения поляризации в пленках П(ВДФ-ТрФЭ) [2].

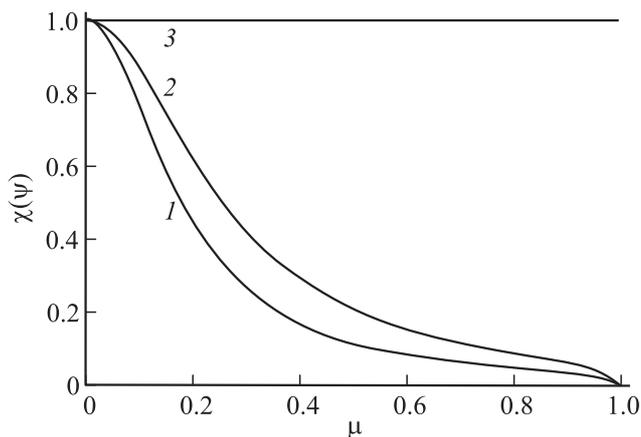


Рис. 2. Зависимость отношения $\chi(\psi) \equiv \tau_{\perp}(\psi)/\tau_{\parallel}(\psi)$, характеризующего анизотропию релаксационных свойств цепей относительно оси, перпендикулярной слоям, от параметра дальнего ориентационного порядка при значениях параметров жесткости цепей $\alpha_1 = 5$ и межцепных взаимодействий $\alpha_2 = 0.034$ для различных масштабов их движения. $\psi_1 = \psi_2 = \psi_3 = \pi$ (1), $\pi/2$ (2) и 0 (3).

электрического шага давления в пленках сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом (П(ВДФ–ТрФЭ)) толщиной $30 \mu\text{m}$ [2]. На этом же рисунке приведены результаты расчетов в рамках феноменологической теории поляризации [3], в которой пленка толщиной рассматривается как сплошная среда, где параметр порядка задается формулой

$$\mu = 1 - \frac{\text{ch}(\alpha x)}{\text{ch}(\alpha h/2)}. \quad (2)$$

В выражении (2) величина x принимает значения от $-h/2$ до $h/2$, где $h \leq 15 \mu\text{m}$, а параметр для сополимера П(ВДФ–ТрФЭ) необходимо выбрать равным $8.5 \cdot 10^4 \text{m}^{-1}$.

Для описания крупномасштабных движений цепей в упорядоченном состоянии в качестве динамических переменных следует выбрать безразмерные переменные, характеризующие отклонения средних значений продольных и поперечных проекций субцепей (относительно направления упорядочения цепей) от их равновесных значений $\delta\xi_n^{(\parallel)} = (\langle u_n \rangle - \langle u_n \rangle_e)/l$ и $\delta\xi_n^{(\perp)} = (\langle w_n \rangle - \langle w_n \rangle_e)/l$, $(\langle v_n \rangle - \langle v_n \rangle_e)/l$ соответственно [4]. Уравнения движения для этих переменных получаются с помощью обобщения методов, применяемых в динамике отдельных цепей, растягиваемых за концы внешней силой [4],

$$\frac{d}{dt} \delta\xi_n^{(i)}(t) = - \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{p}} T_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} C_{\mathbf{m}, \mathbf{p}}^{(i)} \delta\xi_{\mathbf{p}}^{(i)}(t), \quad (3)$$

где индекс $i = \parallel, \perp$; $T_{\mathbf{n}, \mathbf{m}}$, $C_{\mathbf{m}, \mathbf{p}}^{(i)}$ — тензор подвижности и силовой тензор, соответственно, а величины

$\mathbf{n} \equiv (n_1, n_2, n_3)$, $\mathbf{m} \equiv (m_1, m_2, m_3)$, $\mathbf{p} \equiv (p_1, p_2, p_3)$ — координаты узлов решетки. Переход к нормальным релаксационным модам (координатам) для переменных $\delta\xi_n^{(i)}(t)$ позволяет одновременно диагонализировать обе матрицы $T_{\mathbf{n}, \mathbf{m}}$ и $C_{\mathbf{m}, \mathbf{p}}^{(i)}$ в уравнениях (3) и представить времена релаксации $\tau_i(\psi) \equiv \tau_i(\psi_1, \psi_2, \psi_3)$ для каждой нормальной моды в форме:

$$\frac{1}{\tau_{\perp}(\psi)} = \frac{4E_0(1 - \cos \psi_1)}{\xi} \lambda_{\perp}(\psi),$$

$$\frac{1}{\tau_{\parallel}(\psi)} = \frac{4E_0(1 - \cos \psi_1)}{\xi} \frac{\lambda_{\perp}(\psi)}{1 + 3\mu^2 \lambda_{\perp}(\psi)}, \quad (4)$$

где $\lambda_1(\psi) = \alpha_1(1 - \cos \psi_1) + \alpha_2 \sum_{s=2}^d (1 - \cos \psi_s)$, $E_0 = dk_B T/l^2$ ($d = 2, 3$), ξ — коэффициент локального вязкого трения. Отношение $\chi(\psi) \equiv \tau_{\perp}(\psi)/\tau_{\parallel}(\psi) = 1/[1 + \mu^2 \lambda_{\perp}(\psi)]$, характеризующее анизотропию релаксационных свойств цепей относительно оси, перпендикулярной слоям, в которых существует дальний ориентационный порядок ($\mu \neq 0$), уменьшается с ростом величины параметров жесткости цепей (α_1) и межцепных взаимодействий (α_2) практически для любого масштаба их движения в различных направлениях системы (рис. 2, кривые 1, 2). Чем больше порядок в системе, тем больше (и предпочтительнее) ориентационная подвижность цепей в направлении оси, перпендикулярной слоям, по сравнению с подвижностью в плоскости слоев. Этот результат качественно подтверждается в работе [5].

Значения $\chi(\psi)$ всегда меньше единицы, и тем меньше, чем меньше масштаб движения цепей в системе. Анизотропия пропадает только для самых крупномасштабных движений всей системы цепей в целом, когда $\psi_1, \psi_2, \psi_3 = 0$, и тогда $\chi(0) \equiv 1$ (кривая 3 на рис. 2). Таким образом, в состоянии с планарным типом ориентационного порядка возникает анизотропия релаксационных свойств цепи, т.е. следует различать описание процессов, связанных с релаксацией продольных и поперечных компонент (проекций) характерных векторных физических величин, например дипольных моментов кинетических единиц цепей, на направление их упорядочения.

Список литературы

- [1] А.В. Максимов. Высокомолекуляр. соединения А **49**, 891 (2007).
- [2] А.А. Рычков, Д.А. Рычков, С.А. Трифионов. Полимерные диэлектрики. Книжный дом, СПб. (2005). 156 с.
- [3] С.П. Зубко. В сб.: Тезисы XVIII Всерос. конф. по физике сегнетоэлектриков. ЛЭТИ, СПб (2008). С. 90.
- [4] А.В. Максимов. Теория равновесных и динамических свойств полимерных систем с ориентационным порядком. Автореф. докт. дис. ИВС РАН СПб (2010). 47 с.
- [5] В.В. Кочервинский. Высокомолекуляр. соединения Б **47**, 542 (2005).